

(a)

L1. ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
AN 1988-341407 [48] WPINDEX
CR 1994-061881 [21]; 1995-084550 [12]
DNN N1988-258886 DNC C1988-150907
TI Metallic oxide(s) loaded with gold ultrafine particles - produced by dropping aq. soln. of gold cpds. into alkaline aq. soln. contg. metallic oxide(s) and heating.
DC J04 L02 P53 S03 X16
PA (AGEN) AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY; (NIIT) MIN INT TRADE
CYC 2
PI JP 63252908 A 19881020 (198848) * 12
US 4839327 A 19890613 (198930) 10
JP 05034284 B 19930521 (199323) 10 C01B013-14 <--
ADT JP 63252908 A JP 1987-87472 19870408; US 4839327 A US 1988-171810
19880322; JP 05034284 B JP 1987-87472 19870408
FDT JP 05034284 B Based on JP 63252908
PRAI JP 1987-87472 19870408
IC B01D053-36; B01J021-04; B01J023-52; B22F001-02; C01B013-14; G01N027-12;
H01M004-90
ICM C01B013-14
ICS B01D053-36; B01J021-04; B01J023-52; B01J023-89; B22F001-02;
C01G003-02; C01G045-02; C01G049-02; C01G051-04; C01G053-04;
G01N027-12; H01M004-90
AB JP 63252908 A UPAB: 19970702
Metallic oxides having Au ultrafine particles fixed on their surfaces are new.
Prodn. comprises dropping an aq. soln. of Au cpds. e.g., HAuCl₄, to a pH 7-11 aq. soln. contg. metallic oxides e.g., Fe₂O₃, while keeping the pH to 7-11 and heating the metallic oxides at 100-800 deg.C. Alternative prodn. comprises dropping a reducing agent e.g. hydrazine into aq. soln. of metallic oxides dissolving Au cpds. while keeping the pH at 7-11. Another alternative prodn. comprises blowing CO₂ or dropping an acidic soln. into an aq. soln. contg. metallic oxides whose pH is over 11 to make the pH 7-11 and heating the metallic oxide at 100-800 deg.C. Their uses as an oxidn. or redn. catalyst, a combustible gas sensor, and an electrode catalyst are also claimed.
ADVANTAGE - Ultrafine particles are uniformly and firmly fixed.
Dwg.0/1
FS CPI EPI GMPI
FA AB
MC CPI: J04-C04; J04-E04; L02-G; N02-E

EPI: S03-E02A; X16-E06

⑫ 特許公報 (B2)

平5-34284

⑬ Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	⑭ 公告 平成5年(1993)5月21日
C 01 B 13/14		A 8516-4G	
B 01 D 53/36	104 Z	9042-4D	
B 01 J 23/52		A 8017-4G	
		A 8017-4G	
B 22 F 1/02			
C 01 G 3/02		7202-4G	
45/02		8516-4G	
49/02		9151-4G	
51/04		8516-4G	
53/04		8516-4G	
G 01 N 27/12	C	7363-2J	
	M	7363-2J	
H 01 M 4/90	M		

発明の数 8 (全10頁)

⑬ 発明の名称 金超微粒子固定化酸化物、その製造法、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子、及び電極用触媒

前置審査に係属中 ⑭ 特願 昭62-87472 ⑬ 公開 昭63-252908
 ⑭ 出願 昭62(1987)4月8日 ⑬ 昭63(1988)10月20日

⑭ 発明者 春田 正毅 兵庫県川西市大和東2丁目15番13号

⑭ 発明者 小林 哲彦 大阪府池田市五月丘3丁目4番13号

⑭ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑭ 指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長

審査官 井上 雅博

公害防止関連技術

⑬ 参考文献 特開 昭52-116779 (JP, A) 特開 昭56-95126 (JP, A)

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物。

2 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物を含有するpH7~11の水溶液に、上記pH範囲を維持しつつ金化合物水溶液を滴下した後、該金属酸化物を100~800°Cに加熱することを特徴とする金超微粒子固定化酸化物の製造方法。

3 金化合物を溶解し且つマンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物を含有するpH7~11の水溶液に、上記pH範囲を維持しつつ還元剤を滴下して酸化物上に金超微粒子を析出させることを特徴とする金超微粒子固定化酸化物の製造方法。

4 金化合物を溶解し且つマンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物を含有するpH11以上の水溶液に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、または酸性水溶液を滴下して、pH

5 7~11とした後、該金属酸化物を100~800°Cに加熱することを特徴とする金超微粒子固定化酸化物の製造方法。

5 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物からなる酸化触媒。

10 6 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物からなる還元触媒。

7 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングスト

ローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物からなる可燃性ガスセンサ素子。

8 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物からなる電極用触媒。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、金超微粒子固定化酸化物、その製造法、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子及び電極用触媒に関する。

従来の技術及びその問題点

粒径0.1μm程度以下の金超微粒子は、通常の粗大粒子とは異なる特異な物理的、化学的性質を示すことが知られている(「超微粒子」アグネ出版センター刊、1986)。

しかしながら、超微粒子は、表面エネルギーが大きく、非常に凝固しやすいために、取扱いが困難であり、特に金の超微粒子は、Pt、Pd等の他の貴金属に比べて金属同志の結合が強く、凝固しやすいために、超微粒子としての特徴を充分に引き出すことは困難である。

このため、金超微粒子を均一に分散した状態で担体に担持、固定化する方法の開発が要望されており、例えば、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の水溶性化合物と金化合物とを含む混合水溶液を用いて、共沈法によって、金属酸化物中に金化合物が分散した複合材料を得る方法が報告されている(特開昭60-238148号)。しかしながら、このような方法では、予め成型した金属酸化物や金属酸化物を担持した成形体に金微粒子を固定することはできず、このため使用形態が限定されるという欠点があり、更に金の使用量が多いという欠点もある。

また、金を含有する水溶液に、担体を浸漬し、35 尿素及び/又はアセトアミドを用いて、担体上に金超微粒子を析出させる方法も知られている(特願昭60-192775号)。しかしながら、この方法では、金の析出の条件を精密に制御することが不可欠であり、また担持させるために数時間要するという欠点がある。更に、金の水溶液から金成分を部分的に沈澱析出させることができるのであり、金の利用率が低く、製造コストが高くなるという欠点もある。また、得られる金の析出物が不

均一で粗大なたまりとなり易く、金析出物の粒径の制御が困難である。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記した如き従来技術の問題点に鑑みて、金属酸化物からなる担体上に、金超微粒子を均一かつ強固に固定化した複合材料を、簡単な方法で効率よく作製すべく鋭意研究を重ねてきた。そして、金錯体イオンのアルカリ性水溶液中における、沈澱生成・溶解反応、金属酸化物等の表面への吸着挙動等に注目して研究を重ね、水溶液のpH値と金水溶性塩やその他の添加物の添加方法を特定の条件に調整する場合には、金属酸化物の表面に、金の水酸化物又は金の超微粒子を均一に、しかも高効率で付着させることができることを見出し、更に、金の水酸化物が付着した場合には、更にこれを加熱することによって、金超微粒子を金属酸化物上に均一かつ強固に固定担持することが可能となることを見出した。また、得られた金超微粒子固定化酸化物は、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子、電極用触媒等の用途に極めて有用であることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、以下に示す金超微粒子固定化酸化物、その製造法、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子及び電極用触媒を提供するものである。

1 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物。

2 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物を含有するpH7~11の水溶液に、上記pH範囲を維持しつつ金化合物水溶液を滴下した後、該金属酸化物を100~800°Cに加熱することを特徴とする金超微粒子固定化酸化物の製造方法。

3 金化合物を溶解し且つマンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物を含有するpH7~11の水溶液に、上記pH範囲を維持しつつ還元剤を滴下して酸化物上に金超微粒子を析出させることを特徴とする金超微粒子固定化酸化物の製造方法。

4 金化合物を溶解し且つマンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化

物を含有するpH11以上の水溶液に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、または酸性水溶液を滴下して、pH 7~11とした後、該金属酸化物を100~800°Cに加熱することを特徴とする金超微粒子固定化酸化物の製造方法。

5 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物からなる酸化触媒。

6 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物からなる還元触媒。

7 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物からなる可燃性ガスセンサ素子。

8 マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の少なくとも1種の酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化酸化物からなる電極用触媒。

本発明による金超微粒子固定化酸化物は、以下に挙げる方法で得ることができる。

(I) 第1方法：

まず、担体としての金属酸化物を含有する水溶液のpHを7~11、好ましくは7.5~10とし、攪拌下にこの水溶液に金化合物の水溶液を滴下して、金属酸化物上に金水酸化物を付着させる。次いで、この金属酸化物を100~800°Cに加熱することによって金属酸化物表面に金超微粒子を析出させて固定化する。

この方法では、金属酸化物としては、具体的に、例えば、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 、 $Co-Mn$ 複合酸化物、 $Co-Fe$ 複合酸化物、 $Fe-Ti$ 複合酸化物などを使用することができる。本発明では、特に等電点がpH 6程度以上の金属酸化物が使い易い。なお、本発明における金属酸化物は、加熱によって金属酸化物となるような炭酸塩、水酸化物等のいわゆる金属酸化物の前駆体も含むものとする。

金属酸化物の形状は、特に限定はされず、粉体状で用いる他に、各種の形状に成形して用いることもできる。また、アルミナ、シリカ、チタニ

ア、マグネシア等のセラミックスや各種の金属製の発泡体、ハニカム、ペレット等の支持体上に金属酸化物を固定した状態で用いることもできる。

金属酸化物の水中への添加量は、特に限定はなく、例えば粉体状の金属酸化物を用いる場合には、金属酸化物を水中に均一に分散できるような量であればよく、通常10~200g/l程度が適当である。また、金属酸化物を成形体として用いる場合には、成形体の形状に応じて成形体の表面に水溶液が充分に接触できる状態であれば、金属酸化物量は特に限定されない。

金化合物としては、塩化金酸($HAuCl_4$)、塩化金酸ナトリウム($NaAuCl_4$)、シアノ化金($AuCN$)、シアノ化金カリウム($K(Au(CN)_2)$)、三塩化ジエチルアミン金酸($(C_2H_5)_2NH \cdot AuCl_3$)等の水溶性金塩を用いることができる。滴下に用いる金化合物の水溶液の濃度は特に限定はないが、0.1mol/l~0.001mol/l程度が適当である。

金属酸化物のpH値を所定の範囲に調整するためには、通常、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等のアルカリ化合物を用いればよい。

金化合物の水溶液は、急激な反応によって金の水酸化物の大きな沈殿が生じないように、攪拌下に徐々に滴下することが必要であり、通常滴下量に応じて滴下時間3~60分程度の範囲で水酸化物の大きな沈殿が生じないように適宜滴下速度を調節すればよい。

滴下時の分散液の液温は、20~80°C程度が適当である。

金化合物の滴下量は、金属酸化物上に担持させる金超粒子の量によって決定される。担持量の上限は、使用する金属酸化物の種類やその形状、比表面積等によって異なるが、通常0.1~10重量%程度まで担持させることができる。

上記した第1方法では、金化合物を徐々に滴下するので、滴下時に、金の水酸化物が液相で生成しても、すぐに再溶解し、この再溶解した金化合物が金属酸化物表面に吸着されて金属酸化物を核として、この表面に金が水酸化物として付着する。このため、滴下した金化合物が水溶液中に沈析出することはない。

金化合物を滴下した水溶液中では、通常、金は

負の電荷を有する錯イオンとして存在する。このため、金属酸化物への金の付着効率を上げるために、分散液のpHを金属酸化物の等電位点よりも低い値、即ち酸性側として、金属酸化物の表面が正の電荷を有するように調整することが好ましい。また、等電位点よりもアルカリ性側のpHとする場合にも、できるだけ等電位点に近いpH値とすることが適当であり、好ましくは、等電位点のpH値よりも0.5程度高いpH値以下で用いる。

金化合物は、通常pH 7～11程度の状態で水酸化物として金属酸化物に付着しやすいが、付着する際に、酸性イオンを放出して、溶液のpHを下げる傾向にある。例えば、金化合物として、 HAuCl_4 を用いる場合には、 Cl^- イオンを放出して溶液のpHが低下する。このため、均一な金超微粒子の析出物を得るために、適宜アルカリ水溶液を滴下して、溶液のpHの変動を抑制することが好ましい。特に、pH 7～8程度の低pHの溶液を用いる場合には、pHが7以下とならないように金化合物溶液とアルカリ水溶液とを同時に滴下することが好ましい。

金の水酸化物が付着した金属酸化物を100～800°Cに加熱することによって、付着した金の水酸化物が分解されて、金属酸化物上に均一に超微粒子として析出し、強度に固定される。加熱時間は通常1～24時間程度とすればよい。

(II) 第2方法：

金化合物を溶解したpH 7～11好ましくはpH 7.5～10の金属酸化物含有水溶液に、還元剤の水溶液を攪拌下に滴下して、金属酸化物表面に、金を還元析出させて、金の超微粒子を固定化する。

金化合物、金属酸化物及びアルカリ性化合物は、第1方法と同様のものが使用できる。金属酸化物の添加量も第1方法と同様でよい。上記第2方法では、金化合物の濃度は $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/ℓ程度とすることが適当である。金属酸化物含有水溶液の液温は、0～80°C程度が適当である。

還元剤としては、ヒドラジン、ホルマリン、クエン酸ナトリウム等が使用でき、濃度は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/ℓ程度で用いればよい。還元剤水溶液の添加量は、化学量論的に必要な量の1.5～10倍程度とすることが適当である。還元剤水溶液は、溶液中で急激な金の析出が生じないように

徐々に滴下することが必要であり、通常、3～60分程度の滴下時間とすればよい。

還元剤溶液の滴下によつて、金属酸化物表面に吸着した金化合物が金に還元されて強固に金属酸化物に付着する。

金属酸化物として、 Fe_2O_3 等を用いる場合には、pH11程度の高pH値の場合にも金化合物は、高効率で金属酸化物に付着するが、その他の金属酸化物ではこのような高pH値では、金属酸化物表面が負に強く帶電して、金化合物の付着効率が悪い場合が多い。このような金属酸化物を用いる場合には、水溶液のpHを7～8程度として、金属酸化物を正に帶電させるか、或いは負に帶電する場合にも負の電荷量を少なくすることが好ましい。pH 7～8で用いる場合には、還元剤の滴下と同時にアルカリ水溶液を滴下して、水溶液のpHが低下しないように調整することによつて、金の還元析出速度をほぼ一定に維持することが好ましい。

尚、得られた金超微粒子固定化酸化物を高温で使用する場合には、高温での安定性確保のために、使用前に予め、一旦使用温度付近の温度に該金超微粒子固定化酸化物を加熱しておくことが好ましい。

(III) 第3方法：

金化合物を溶解したpH11以上好ましくはpH11～12の金属酸化物含有水溶液に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、或いは攪拌下に酸性水溶液を徐々に滴下して、水溶液のpHを7～11に低下させ、金属酸化物の表面に、金水酸化物を付着させる。次いでこの金属酸化物を100～800°Cに加熱して、金属酸化物表面に金超微粒子を析出させる。

金化合物、金属酸化物及びアルカリ性化合物の種類及び使用量は第1方法と同様でよい。金属酸化物含有水溶液の液温は、20～80°C程度すればよい。

この方法では、金化合物は、水酸基が過剰に結合した錯イオンとして、金属酸化物含有水溶液中に溶解した状態で存在することが必要であり、使用する金化合物に応じて、pH11以上であつて金化合物が水酸基含有錯イオンとして溶解する状態となるように、金属酸化物含有水溶液のpHを調整する。

この様な状態に調整した液中に二酸化炭素ガスを吹き込むか、または酸性水溶液を徐々に滴下し

て、溶液のpHを徐々に低下させて、pH 7～11とすることによつて、金属酸化物を核として、金の水酸化物が析出し、付着する。

二酸化炭素ガスの吹き込み速度は特に限定されず、水溶液が均一にバーリングされる状態であればよい。

酸性水溶液としては、硝酸、塩酸、硫酸、酢酸等の水溶液が使用でき、濃度は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/l 程度で用いればよい。滴下量は、金属酸化物含有水溶液のpHが7未満にならない範囲であればよい。滴下速度は、金の水酸化物の大きな沈殿が生じないように、滴下時間3～60分間程度の範囲で滴下量に応じて適宜決定すればよい。

金の水酸化物が付着した金属酸化物を100～800°Cに加熱することによつて、付着した金の水酸化物が分解されて、金属酸化物上に均一に金超微粒子が析出し、強固に固定化される。加熱時間は、通常1～24時間程度とすればよい。

尚、上記各方法において、金化合物が金属酸化物上に充分に付着するように、滴下又は吹き込み終了後30分～2時間程度金属酸化物含有水溶液の攪拌を行うことが好ましい。

本発明の各方法によれば、粒径500Å程度以下で均一な粒径の金超微粒子を金属酸化物上に固定化することができ、特に従来法では得られなかつた250Å程度以下の微細な金超微粒子を金属酸化物に均一かつ強固に担持させることができ可能である。金超微粒子は、上記した第1～第3のいずれの方法においても金属酸化物0.1～10重量%程度まで担持させることができる。

上記した各方法では、金属酸化物を粉体の状態で用いる他に、予め成形した状態で用いることや、各種の支持体に固定した状態で用いることができる。例えば白金線などに埋め込んだ焼結体、電気リードを接続した電極としての金属酸化物の焼結体などに直接金超微粒子を固定化することができる。

本発明により得られる金超微粒子固定化酸化物は、微細な金超微粒子がそれ自体触媒活性を有する特定の金属酸化物上に均一に担持されているという特定の構造を有しているので、単に金微粒子による比表面積拡大効果が達成されるだけではなく、金微粒子の極微小粒子径効果と金属酸化物の担体効果との相乗的な作用により、種々の用途に

おいて優れた性能を発揮する。

例えば本発明の金超微粒子固定化酸化物は、300°C以下の比較的低温で水素、一酸化炭素、メタノール、プロパンなどの燃料を広い濃度範囲で燃焼できるので、触媒燃焼方式の各種暖房器や厨房用加熱器用の触媒体として有用である。また、石油ストーブ、石油ファンヒータ、ガスファンヒータ用排ガス浄化触媒体として、空調機器用空気浄化触媒フィルタとして利用できる。その他、塗料工業等における溶剤酸化処理用触媒体や工場排ガス浄化用溶触媒体などとして有用である。

また、NO、NO₂等の窒素酸化物を水素、一酸化炭素等で還元するための触媒としても有用である。

また、水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などの可燃性ガスセンサー素子としても有用である。

更に、水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などを対象とした燃料電池やこれらのガスの電気化学的反応用の電極用触媒として有用である。

上記した酸化触媒、還元触媒、ガスセンサー素子、電極用触媒としての用途には、担体である金属酸化物の種類は限定されないが、特にMnO₂、Fe₂O₃、Co₃O₄、NiO、CuO、Co-Mn複合酸化物などを用いることが好ましい。

発明の効果

本発明では、各種の形態の金属酸化物に対して、短時間で金超微粒子を固定、担持させることができ、しかも金の利用効率が高いので金化合物の使用量を節減できる。

また、予め成形した焼結体や各種の支持体に固定した金属酸化物に直接金超微粒子を固定することができるので、従来のプロセスで作製した、ガスセンサー素子や電極等に直接金超微粒子を固定化してこれらの材料の性能を容易に向上させることができる。

実施例

以下、実施例を示して、本発明を更に詳細に説明する。

40 実施例 1

酸化鉄(III) (α -Fe₂O₃) 粉末5.0gを500mlの水に懸濁させた。この懸濁液を攪拌し、その中へ塩化金酸 (HAuCl₄) の水溶液及び炭酸ナトリウム (NaCO₃) の水溶液を10分間かけて同時に

滴下した。この時の塩化金酸水溶液の濃度は 2.5×10^{-3} Mで滴下量は100mlであつた。また炭酸ナトリウム水溶液の濃度は0.1Mで、懸濁液のpHが8~9となるように滴下した。滴下終了後、懸濁液の攪拌を1時間続け、酸化鉄表面上に水酸化金(III) (Au(OH)_3) を析出させた。無色透明の上澄液に水酸化ナトリウムを加えてpHを12にしてホルマリンを加えたが、金の析出による色の変化は全く生じることではなく、溶液中の金が全て析出したことがわかつた。

水酸化金が析出した酸化鉄を水洗した後乾燥し、更に空気中400°Cで3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、酸化鉄表面に金を担持した触媒Au(1wt%) / α -Fe₂O₃を得た。触媒表面に担持された金は、金属状態でかつ粒子が100Å以下であることを、X線光電子分光法及びX線回折法で確認した。

上記触媒を40~70メッシュにふるい分けしたものを0.2g用い、一酸化炭素(CO)を1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素に対する酸化活性を調べた。

その結果、0°Cで95%の酸化反応率を示し、この触媒Au / α -Fe₂O₃は、0°C付近でも高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなつた。

実施例 2

20~40メッシュにふるい分けた粒状のアルミナ(γ -Al₂O₃) 10gを濃度0.7Mの硝酸ニッケル(II) (Ni(NO₃)₂) の水溶液18mlに浸漬し、これを真空乾燥した。得られた粉末を空気中400°Cで3時間焼成して硝酸ニッケルを熱分解することにより、アルミナ表面を酸化ニッケル(II) (NiO) で被覆してNiO / γ -Al₂O₃を得た。このNiO / γ -Al₂O₃粒子5.0gを500mlの水に懸濁させた。

この懸濁液を攪拌しながら、その中へ塩化金酸(HAuCl₄) 水溶液及び炭酸ナトリウム(Na₂CO₃) の水溶液を30分間かけて同時に滴下した。この時塩化金酸水溶液の濃度は 2.5×10^{-3} Mで滴下量は100mlであつた。また炭酸ナトリウム水溶液の濃度は0.1Mで、懸濁液のpHが7~8に維持されるように滴下した。滴下終了後、懸濁液の攪拌を1時間続け、NiO / γ -Al₂O₃表面に水酸化金(III) (Au(OH)_3) を析出させた。無色透明の上澄液に水酸化カリウムを加えてpHを12にして

ホルマリンを加えたが、金の析出による色の変化は全く生じることではなく、溶液中の金が全て析出したことがわかつた。

水酸化金が析出したNiO / γ -Al₂O₃を水洗5した後乾燥し、更に空気中400°Cで3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、NiO / γ -Al₂O₃表面に金を担持した触媒Au(1wt%) / NiO(γ -Al₂O₃)を得た。

触媒表面に担持された金は、金属状態でかつ粒子10径が100Å以下であることを、X線光電子分光法及びX線回折法で確認した。

上記触媒を0.2g用い、一酸化炭素(CO)を1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素の酸化活性を調べた。その結果20°Cで87%の酸化反応率であった。この触媒Au(1wt%) / NiO(γ -Al₂O₃)は、室温付近で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなつた。

実施例 3

塩化金酸(HAuCl₄ · 4H₂O) 0.21gを溶かしたpH=7のアンモニア水溶液100ml中に酸化マンガン(IV)粉末2.0gを懸濁させた。この懸濁液を室温で激しく攪拌しながら、滴下ロートに入つた塩酸ヒドラジン3.7重量%の水溶液3.5mlと10重量25%アンモニア水を同時に少量ずつ30~60分間かけて加えた。アンモニア水は水溶液の最終pHが8になるまで添加した。塩酸ヒドラジンを加える前の反応初期では水溶液が塩化金酸の存在により黄色透明であったが、還元反応終了後では上澄液が無色透明となり、液相中での金コロイド粒子の存在を示す赤色、青色透明にはならなかつた。これにより、酸化マンガン(IV)表面上にのみ金が還元析出したことが確認された。

還元反応終了後の懸濁液を沪過、洗浄し固形分35を一昼夜真空乾燥後、空気中300°Cで5時間焼成し金を5重量%固定、担持した酸化マンガン(IV)を得た。この金を固定化した酸化マンガンを0.2g用い、メタノールを1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、メタノールの酸化活性を調べた。その結果、100°Cでメタノールの76%を二酸化炭素まで酸化できた。

実施例 4

粒径約3mmのアルミナ粒状ペレット100gを硝酸鉄(III) 0.5M水溶液200ml中に浸漬し3時間放

置後、回転式減圧蒸留器で水分を蒸発乾固した。得られた粒状ペレットを管状容器に充填し、空気流通下400°Cで5時間焼成することにより、酸化鉄(Ⅲ)を担持したアルミナ粒状ペレットを得た。このペレットを塩化金酸カリウム $K(AuCl_4) \cdot 2H_2O$ を1.1%溶かしたpH=10の炭酸カリウム水溶液300mL中に浸漬した。水溶液は循環ポンプにより常に攪拌、循環することによって、液相中の温度分布の均一性を保つた。この水溶液にホルマリン3.7重量%の水溶液20mLを50分間で徐々に滴下した。この場合も、実施例3と同様に、還元反応終了後の上澄液は無色透明であり、アルミナ粒子に担持されている酸化鉄(Ⅲ)表面上にのみ金が還元析出したことが確認された。

金を還元析出させた酸化鉄担持アルミナ粒状ペレットを水溶液と沪過し、数回洗浄後、120°Cにて乾燥した。これを、更に400°Cで焼成して金を0.5重量%固定、担持した酸化鉄系粒状ペレット触媒を得た。

上記触媒を0.2%用い、一酸化炭素500ppm、一酸化窒素500ppm、及び酸素50ppmを含むアルゴンガスを67mL/分で流通させて、一酸化窒素の選択的還元活性を調べた。その結果、150°Cで一酸化窒素を98%窒素に還元することができた。従つて、この触媒 $Au(0.5\text{wt}\%) / Fe_2O_3 / Al_2O_3$ は、低温で高い一酸化窒素還元活性を示すことが明らかとなつた。

実施例 5

酢酸コバルト(Ⅱ)・4水和物11.2%と尿素42.8%との混合水溶液1000mLにアルミナ繊維10gを浸漬し、これを密閉できる試料ビンに入れ80°Cの恒温槽中に5時間放置したところ、アルミナ繊維上にだけコバルトの水酸化物の沈殿析出が起つた。このアルミナ繊維を水溶液から取り出して水洗した後、シアン化金(Ⅰ)ナトリウム0.30%を溶かしたpH=10の炭酸ナトリウム水溶液500mL中に浸漬し振動式攪拌機で攪拌しながら、クエン酸三ナトリウム2水和物2.0gを溶かした水溶液50mLを約30分間で徐々に滴下した。

この場合も、実施例3と同様に、還元反応終了後の上澄液は無色透明であり、アルミナ繊維上に担持されている水酸化コバルト表面上にのみ金が還元析出したことが確認された。

アルミナ繊維を水溶液から取り出し、真空乾燥

5

10

15

20

25

30

35

40

を10時間行つた後、空気中400°Cで5時間焼成して、金超微粒子固定化酸化コバルトを担持したアルミナ繊維触媒を得た。

実施例 6

コバルトフェライト $CoFe_2O_4$ 粉末を湿式ミルで微粉碎したものにポリビニルアルコールを少量加え、ペースト状にした。これを5cm×5cm×2cmのコージライト製ハニカムに塗布し、空気中400°Cで3時間焼成した。得られたハニカムをpH=8.5の炭酸ナトリウム水溶液200mLに浸漬し、水溶液を循環ポンプで循環攪拌しながら、塩化金酸ナトリウム2水和物 $Na(AuCl_4) \cdot 2H_2O$ 0.30%を溶かした水溶液50mLとpH=9の炭酸ナトリウム水溶液50mLをそれぞれ30分間かけて徐々に滴下した。

この場合も、実施例1と同様に、還元反応終了後の上澄液は無色透明であり、これに水酸化カリウムを加えてpH12にしてホルマリンを過剰に加えても、金の析出による色の変化は全く起ららず、ハニカムに担持されているコバルトフェライト表面上にのみ金が還元析出したことが確認された。金を還元析出したハニカムを水溶液から取り出し、洗浄後120°Cで12時間乾燥し、空気中500°Cで3時間焼成して金超微粒子固定化コバルトフェライト担持ハニカム触媒を得た。

この触媒に水素、一酸化炭素、またはブタンを1容積%含む空気を流速500L/時間で流通させて、酸化開始温度を調べた結果を第1表に示す。水素100°C以下、一酸化炭素で40°C以下、ブタンでは250°C以下で酸化が開始されており、本触媒が優れた酸化触媒活性を持つていることが明らかとなつた。

第 1 表

燃料	酸化開始温度
水素	52°C
一酸化炭素	23°C(室温)
ブタン	190°C

実施例 7

ニッケルの発泡体(空孔率92%)5cm×10cm×1cmにリード線を接続して、水酸化ナトリウム水溶液中で陽分極、陰分極を交互に繰り返し、最後

に約2時間陽極をして表面に水酸化ニッケルの被覆をつくつた。この発泡体をpH=7.5の炭酸カリウム水溶液200mlに浸漬し、水溶液を循環ポンプで循環攪拌しながらシアン化金カリウム{K[Au(CN)₂]} 0.30gを溶かした水溶液50mlとpH=9の炭酸カリウム水溶液50mlをそれぞれ30分間かけて徐々に滴下した。

この場合も、実施例1と同様に、還元反応終了後の上澄液は無色透明であり、これに水酸化カリウムを加えてpH12にしてホルマリンを過剰に加えても、金の析出による色の変化は起こらず、発泡体に担持されているニッケル水酸化物表面上にのみ金が還元析出したことが確認された。

金を還元析出した金属発泡体を水溶液から取り出し、洗浄後120°Cで12時間乾燥し、空気中250°Cで10時間焼成して、金超微粒子固定化ニッケル酸化物で被覆した発泡体電極を得た。

この発泡体電極を陽極として水酸化ナトリウム1M水溶液中でCOの電解酸化を行つたところ、水素電極を基準として0.15VでCO酸化に由来する電流が流れ始めた。一方、ニッケル発泡体に白金、銅を担持したものでは、それぞれ0.5V、0.4Vとより高い電圧を必要とした。このことから、金超微粒子固定化ニッケル酸化物を担持したニッケル発泡体電極が燃料電池などの分野で優れたCO酸化電極触媒として使用できることがわかつた。

実施例 8

実施例3、4、5で得られた触媒について、一酸化炭素に対する触媒燃焼活性を調べた。金/酸化マンガン(IV)触媒は120~200メッシュにふるい分けたものを1.5g用い、他の触媒は得られた状態のままで1.5gを触媒として用いた。これらの触媒に、一酸化炭素を1容積%含む空気を500ml/分で流通させて、室温(23°C)における酸化反応率を調べた。結果を第2表に示す。いずれの場合も、100°C以下で100%COを酸化することができることがわかつた。これらの触媒は安定性に優れており、従来から用いられてきたホブカライトが2時間以内で失活するのに対し、数日間顕著な活性の劣化がみられなかつた。また、30°Cの水中をバーリングさせた反応ガスを用いた場合も活性が低下することはなく、むしろ湿分存在下の方が活性が向上する場合があつた。

5
10
15
20
25
30
35

第 2 表

触媒の調製法	触媒の種類	酸化反応率%
実施例3	Au/MnO ₂	78
実施例4	Au/Fe ₂ O ₃ (γ-Al ₂ O ₃ ベレツト)	95
実施例4	Au/Fe ₂ O ₃ (γ-Al ₂ O ₃ ベレツト)	100*
実施例5	Au/Co ₃ O ₄ (Al ₂ O ₃ 繊維)	95

* 30°Cで反応ガスを水中バーリングした場合

実施例 9

酸化銅(II)(CuO)粉末5.0gを、 5.0×10^{-4} molの塩化金酸(HAuCl₄)及び 1.0×10^{-2} molの水酸化カリウム(KOH)を含むpH12のアルカリ性水溶液500mlに懸濁させた。この懸濁液中に二酸化炭素(CO₂)を300ml/分の流速で3時間吹き込み、酸化銅表面に水酸化金(III)(Au(OH)₃)を析出させた。これを水洗した後乾燥し、更に空気中400°Cで3時間焼成し水酸化金を熱分解することにより、酸化銅表面に金を担持した触媒Au(2wt%)/CuOを得た。触媒表面に担持された金は、金属状態かつ粒子径が100~200Åであることを、X線光電子分光法及びX線回折法で確認した。

上記触媒を40~70メッシュにふるい分けたものを0.2g用い、一酸化炭素(CO)を1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素の酸化活性を調べた。その結果、25°Cで91%の酸化反応率を示した。この触媒Au/CuOは、室温付近で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなつた。

実施例 10

20~40メッシュにふるい分けた粒状のアルミナ(γ-Al₂O₃)10gを濃度0.4Mの硝酸コバルト(II)[Co(NO₃)₂]水溶液10mlと濃度0.4Mの硝酸マンガン(II)[Mn(NO₃)₂]水溶液5mlの混合水溶液15mlに浸漬し、これを真空乾燥した。得られた粉末を空気中300°Cで3時間焼成して硝酸コバルト及び硝酸マンガンを熱分解することにより、アルミナ表面をコバルト・マンガン複合酸化物(Co₂MnO_x)で被覆した。Co₂MnO_x/γ-

Al_2O_3 を得た。この $\text{Co}_2\text{MnOx}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子5.0gを、 1.25×10^{-4} molの塩化金酸(HAuCl_4)及び 1.0×10^{-2} molの水酸化カリウム(KOH)を含むpH11.5のアルカリ性水溶液500mlに懸濁させた。この懸濁液中に0.1Mの硝酸を2ml/分の速度で滴下して、溶液のpHを8まで下げ、 $\text{Co}_2\text{MnOx}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面に水酸化金(III)[$\text{Au}(\text{OH})_3$]を析出させた。これを水洗した後乾燥し、さらに空気中400°Cで3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、 $\text{Co}_2\text{MnOx}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面に金を担持した触媒Au(0.5wt%)/ $\text{Co}_2\text{MnOx}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ を得た。

上記触媒を0.2g用い、一酸化炭素(CO)を1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素の酸化活性を調べた。その結果10°Cで93%の酸化反応率を示した。この触媒Au/ $\text{Co}_2\text{MnOx}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ は、室温付近で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなつた。

実施例 11

以下の方法によつて可燃性ガスセンサ用検知材料を作製した。即ち、四塩化チタン(TiCl_4) 3.0×10^{-3} mol、30%の過酸化水素水6.0ml、及び硝酸鉄(III)($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 9.7×10^{-2} molを300mlの水に溶かした。この混合水溶液を、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3) 1.8×10^{-1} molを含む水溶液200mlに搅拌しながら添加し、添加終了後1時間搅拌し続け、水酸化鉄(III)及び水酸化チタン(IV)の共同沈殿物を得た。

この沈殿物を水洗、乾燥の後、空気中400°Cで3時間焼成することにより熱分解し、酸化鉄(III)及び酸化チタン(IV)の複合酸化物($\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$)粉末を得た。

この $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ を膜状の焼結体にして電気抵抗が測定できるように2本の電極を接続した。すなわち $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ のアルミナ基板(厚さ0.5mm)の表面に2本の電極用金線(直径0.05mm)を間隔1.0mmとなるように並べ、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 粉末5mgに約0.01mlの水を加えて塗布した。これを120°Cで12時間乾燥後、空気中400°Cで1時間焼成することにより、電極付き膜状焼結体が得られ、これを可燃性ガスセンサの基本素子とした。

このガスセンサ素子を25mlの水に浸漬し、振動搅拌器によつて搅拌しながら、その中へ塩化金酸(HAuCl_4)の水溶液及び炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の水溶液を同時に5分間かけて滴下した。

5 この時の塩化金酸水溶液の濃度は 2.5×10^{-4} Mで滴下量は10mlであつた。また炭酸ナトリウム水溶液の濃度は0.1Mで、懸濁液のpHが8~9となるように滴下した。滴下終了後、懸濁液の搅拌を1時間続け、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 表面に水酸化金(III)[$\text{Au}(\text{OH})_3$]を析出させた。無色透明の上澄液に水酸化ナトリウムを加えpHを12にしてホルマリンを加えたが、金の析出による色の変化は全く生じることはなく、溶液中の金が全て析出したことがわかつた。

10 水酸化金が析出した $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ を水洗した後乾燥し、さらに空気中400°Cで3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 表面に金を担持したセンサ素子Au(10wt%)/ $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ を得た。

15 このセンサ材料表面に担持された金は、金属状態でかつ粒子径が100Å以下であることを、X線光電子分光法及びX線回折法で確認した。

可燃性ガスの検知感度は、ガスセンサ素子の空气中の電気抵抗値(Rair)と被検ガス中の電気抵抗値(Rgas)の比で表わすものとする。

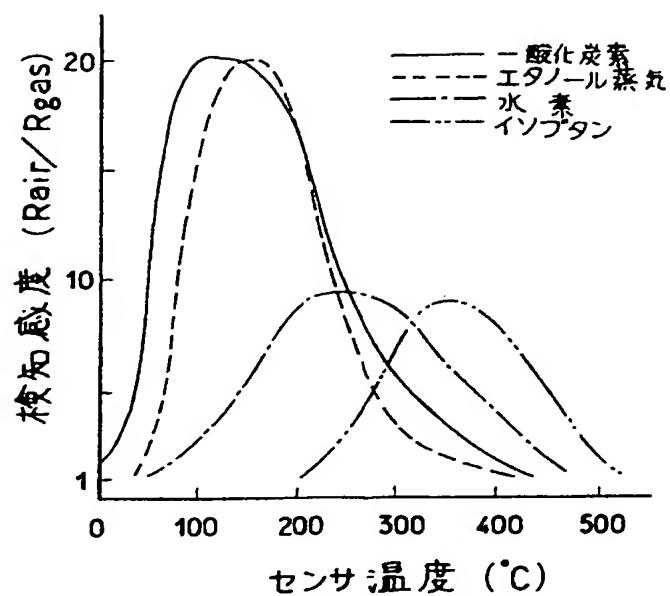
被検ガスには、水素、イソブタンまたは一酸化炭素のいずれかを500ppm含む空気またはエタノール蒸気を40ppm含む空気とした。結果を第1図に示す。第1図において、実線は一酸化炭素、破線はエタノール蒸気、一点鎖線は水素、二点鎖線はイソブタンについての測定結果である。

このガスセンサ素子は、温度0~500°Cの広い範囲に渡つて、可燃性ガスを検知できることがわかる。また、金超微粒子を固定、担持することによりセンサ素子の作動温度を低くすることができ、かつ感度が著しく向上している。この結果から、本発明の方法が、可燃性ガスセンサ用検知材料の調製法としても極めて有効であることが明らかとなつた。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明可燃性ガスセンサ素子の検知感度を示すグラフである。

第1図



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox